

①

② BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int Cl 2

C 25 B 13/08

H 01 M 2/18

DE 27 55 319 A 1

①

Offenlegungsschrift 27 55 319

②

Aktenzeichen:

P 27 55 319.1

③

Anmeldetag:

12. 12. 77

④

Offenlegungstag:

6. 7. 78

⑤

Unionspriorität:

⑥ ⑦ ⑧

14. 12. 76 Frankreich 7637573

⑨

Bezeichnung:

Halbdurchlässige Membran für elektrochemische Zellen und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑩

Anmelder:

Compagnie Generale d'Electricite S.A.;
Institut National de Recherche Chimique Appliquee IRCHA; Paris

⑪

Vertreter:

Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑫

Erfinder:

Feuillade, Georges, Arpajon; Gadessaud, Robert, Massy Palaiseau;
Dick, Richard, Paris; Nicolas, Louis, Neuilly-sur-Seine (Frankreich)

DE 27 55 319 A 1

20 bis 70% des ersten Polymers,

20 bis 70% des zweiten Polymers,

0 bis 40% eines Weichmachers für die vorgenannten Polymere, der unter den folgenden Substanzen gewählt wird: N-Methylpyrrolidon, Glycerin, Sulfolan, Hexamethylphosphoramid,

0 bis 20% einer mineralischen oder organischen basischen Verbindung wie beispielsweise NaHO, KOH, Triäthylamin.

2 - Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film, aus dem sie hergestellt wird, eine Stärke von 10 bis 70 Mikron und vorzugsweise 20 bis 50 Mikron aufweist.

3 - Membran nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite zur Zusammensetzung des Films verwendete Polymer im Elektrolyten aus dem Film teilweise herausgelöst wird, während der Weichmacher größtenteils herausgelöst wird.

4 - Membran nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zu ihrer Herstellung dienende Film durch einen makroporösen Träger wie beispielsweise ein Gewebe oder einen Filz verstärkt wird, um ihre Abmessungstabilität zu erhöhen.

5 - Membran nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Eigenschaften aufweist:

- einen in wässriger 9N-H₂SO₄-Lösung bestimmten elektrischen Widerstand von weniger als 150m Ω /cm² und vorzugsweise weniger als 100m Ω /cm²,

- eine As_2O_3 -Permeabilität (gegenüber Antimontrioxid) in wässriger 9N- H_2SO_4 -Lösung von weniger als $0,2 \text{ mg/h.cm}^2$ und vorzugsweise von weniger als $0,1 \text{ mg/h.cm}^2$,
- eine hohe chemische Festigkeit in wässriger und sauerstoffreicher 9N- H_2SO_4 -Lösung,
- eine relative Temperaturunempfindlichkeit ihrer mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei Temperaturen zwischen -20°C und $+70^\circ\text{C}$.

C - Verfahren zur Herstellung einer Membran nach einem der vorstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß in einen Elektrolyten wie beispielsweise wässrige 9N- H_2SO_4 -Lösung ein Film eingetaucht wird, der ausgehend von einer wässrigen Lösung hergestellt wird, die ihrerseits enthält :

- ein erstes Polymer bzw. eine Polymermischung, die aus der Gruppe von Polymeren gewählt wird, die Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Kopolymere mit starkem Acrylsäure- oder Methacrylsäureanteil enthält,
- ein zweites Polymer oder eine Mischung von zweiten Polymeren aus der Gruppe, die gebildet wird aus Polvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Kopolymeren mit Vinylpyrrolidon- oder Vinylalkoholsequenzen,
- einen Weichmacher für die vorstehenden Polymere, der unter N-Methylpyrrolidon, Glycerin, Hexamethylphosphoramid, Sulfolan ausgewählt wird,
- eine mineralische basische Verbindung wie beispielsweise NaOH, KOH oder eine organische basische Verbindung wie Triäthylamin.

7 - Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß es darin besteht, daß ein Film
von 10 bis 70 Mikron Stärke, vorzugsweise 20 bis 50 Mikron Stärke,
ausgehend von einer wässrigen Lösung hergestellt wird, deren
Zusammensetzung folgendermaßen ist :

2,5 bis 15% für das erste Polymer bzw. die Mischung von ersten
Polymeren,

2,5 bis 20% für das zweite Polymer bzw. die Mischung von zweiten
Polymeren,

0 bis 10% für Weichmacher für die vorstehenden Polymere,

0 bis 5% für eine mineralische oder organische basische Verbindung,

70 bis 90% für Wasser mit einem 15 bis 25% volumenprozentigen
Äthanolanteil,

wobei die Lösung auf einen ebenen Träger gegossen wird und das
Wasser durch Verdampfen entfernt wird, wobei dann der Film in
einen Elektrolyten wie beispielsweise wässrige $\text{OH-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung
getaucht wird.

8 - Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß der Film in einen Elektrolyten
wie beispielsweise wässrige $\text{OH-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einer Temperatur
von 10°C bis 50°C und vorzugsweise bei Umgebungstemperatur ge-
taucht wird, damit er eine mikroporöse Struktur annimmt, deren
Bildung durch Undurchsichtigwerden des Elektrolyten angezeigt wird.

9 - Verfahren zur Herstellung einer Membran nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß ein durchlässiger
Foliz oder ein durchlässiges Gewebe auf einen mit einer Polväthyl-
terephthalatfolie bedeckten ebenen Träger gelegt wird, der Film

bzw. das Gewebe mit einer Lösung imprägniert wird, deren Zusammensetzung entsprechend Anspruch 7 ist, das Wasser verdunstet und der so behandelte Filz bzw. das so behandelte Gewebe in einen Elektrolyten wie beispielsweise wässrige $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung getaucht wird.

HALBDURCHLÄSSIGE MEMBRAN FÜR ELEKTROCHEMISCHE
ZELLEN UND VERFAHREN ZU IHREHER HERSTELLUNG

Die Erfindung betrifft eine halbdurchlässige Membran mit mikroporöser Struktur, die ein erstes Polymer und ein zweites innig damit vermischtes Polymer aufweist.

Membranen auf der Basis von Polyacryl- oder Polymethacrylsäure besitzen elektrochemische Kennwerte (elektrischer Widerstand, Selektivität gegenüber HCO_3^- -Ionen), die denen der Membranen aus Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat) nahe kommen, deren chemische Stabilität (Säurehydrolyse und Oxydationsfestigkeit) jedoch größer ist.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung derartiger Membranen.

Grundbestandteil dieser Membranen ist Polyacryl- bzw. Polymethacrylsäure und evtl. ein Kopolymer der Acryl- oder Methacrylsäure mit hohem Acryl- bzw. Methacrylsäureanteil. Die Molekularmasse dieser Polymere beträgt zwischen 10.000 und mehreren Millionen.

Man hat festgestellt, daß homogene Filme aus Polyacrylsäure eine hohe Festigkeit gegen die Einwirkung von 9N-Schwefelsäure und Sauerstoff besitzen, daß jedoch ihr elektrischer Widerstand, gemessen in wässriger 9N- H_2SO_4 -Lösung, relativ hoch ist. So beträgt beispielsweise bei einem $40/\mu$ starken Film, der durch vollständiges Verdampfen einer wässrigen Polyacryllösung hergestellt wurde, der elektrische Widerstand $2 \Omega/\text{cm}^2$.

Ziel der Erfindung ist es, Membranen aus Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure herzustellen, deren elektrischer Widerstand

gering ist ($100\text{m}\Omega/\text{cm}^2$) und die trotzdem gegenüber Antimonyllionen selektiv wirken.

Dieses Ziel wird durch die Membran gemäß Hauptanspruch erreicht. Die Struktur der Membranen wird also mit Hilfe eines porenbildenden Wirkstoffes mikroporös gemacht. Eine derartige Struktur entsteht bei mit dem in Bleiakkumulatoren enthaltenen Elektrolyten ($9\text{N-H}_2\text{SO}_4$) in Kontakt stehenden Membranen von selbst, wenn der zur Herstellung der Membranen verwendeten Polyacrylsäure-Lösung ein oder mehrere Polymere zugesetzt werden, die durch den Elektrolyten teilweise aus der Membran herausgezogen werden können. Zu hierzu einsetzbaren Polymeren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidon und die Kopolymere von Vinylpyrrolidon sowie Polyvinylalkohol und seine Kopolymere. Alle diese Polymere sind in wässriger $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gut löslich, während die Polyacrylsäure in diesem Milieu nicht in Lösung geht.

Der elektrische Widerstand und die Selektivitätswirkung der Membranen nehmen ab, wenn der Anteil an herausziehbarem Polymer in der $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung zunimmt. Um Membranen mit einem elektrischen Widerstand von weniger oder gleich $100\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ zu erhalten, müssen in der Membran 20 bis 70% herausziehbares Polymer enthalten sein. Dieser Anteil hängt von der molekularen Masse des herausziehbaren Polymers sowie von derjenigen der Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure ab. Es ist vorteilhaft, einen hohen Anteil an herausziehbarem Polymer zu verwenden, wenn die Molekularmasse der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure groß ist. Dies liegt darin begründet, daß die Quellung der Membranen in $9\text{N-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung abnimmt, wenn die Molekularmasse der Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure wächst.

./.

Es ist darauf hinzuweisen, daß der Elektrolyt jedoch nicht die gesamte in der Membran eingeschlossene Menge von porenbildenden Polymeren herausziehen kann. Dies bedeutet jedoch keinen Nachteil, da die in der Membran verbleibenden Polymere eine Zunahme der Quellung der Membran und somit ihres Elektrolytanteils gestatten.

Durch Zusetzen eines Weichmachers für die Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure verleiht man der Membran eine gewisse Formbarkeit, durch die ihre Handhabung in trockenem Zustand erleichtert wird. Verwendbare Weichmacher sind in 9N-H₂SO₄-Lösung lösliche Substanzen wie beispielsweise Methylpyrrolidon, Glyzerin, Hexamethanol, Sulfolan und andere.

Bei Verwendung von Polyvinylalkohol als in 9N-H₂SO₄-Lösung herausziehbares Polymer kann der Anteil an Weichmachern in der Membran herabgesetzt werden, da dieses Polymer selbst bereits filmerzeugende Eigenschaften besitzt.

Das vorzugsweise genutzte Lösungsmittel ist Wasser. Wenn die Molekularmasse der Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure hoch ist, muß diese Säure teilweise oder vollständig durch eine mineralische oder organische Base wie beispielsweise Soda oder Triäthylamin neutralisiert werden, um ein Auflösen in Wasser zu erreichen. Durch diese Neutralisierung ergibt sich als weiterer Vorteil, daß die Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure mit dem Polyvinylpyrrolidon verträglich wird und, falls als herausziehbares Polymer Polyvinylalkohol verwendet wird, die Esterbildung der Polyacrylsäure begrenzt wird.

Die Membranen können mit dem Elektrolyten bei Umgebungstemperatur oder bei einer Temperatur zwischen 10 und 50°C in Kontakt gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Membranen können auch mit einer Verstärkung durch ein Gewebe oder einen Filz versehen werden, das bzw. der aus einem mechanisch widerstandsfähigen Material hergestellt wird. Mit einer derartigen Verstärkung können die mechanischen Eigenschaften verbessert und insbesondere die Abmessungsstabilität der Membranen vergrößert werden.

Die Membranen werden hergestellt, indem mit Hilfe eines Aufstreichorgans eine wässrige Polyacrylsäurelösung oder Polymethacrylsäurelösung, der ein Weichmacher oder ein oder mehrere in 9N-H₂SO₄-Lösung lösliche Polymere zugesetzt sind, auf eine auf einem ebenen Träger liegende Polyäthylentherephthalat-Folie gestrichen wird. Das Verdampfen des Wassers kann bei einer Temperatur zwischen 25°C und 90°C geschehen.

Zur Verstärkung der Membranen mit Hilfe eines Gewebes oder Filzes kann eine der beiden folgenden Methoden angewandt werden :

Will man asymmetrische Membranen erhalten, bei denen die eigentliche Membran auf einer Seite und das Stützgewebe bzw. Filz auf der anderen Seite angeordnet sind, so legt man das angefeuchtete Gewebe bzw. Filz auf die wie weiter oben beschrieben hergestellte trockene Membran; nach Trocknen des Gewebes bzw. Filzes haftet die Membran fest an dem Gewebe bzw. Filz.

Soll dagegen das Gewebe bzw. der Filz die Membran vollständig durchdringen, so tränkt man das Gewebe bzw. den Filz mit der Polyacrylsäurelösung; hierzu kann das angefeuchtete Gewebe bzw. der Filz auf einen ebenen Träger gelegt werden und dann die Säure mit Hilfe eines entsprechenden Organs aufgestrichen werden.

Mit der ersten Methode kann, wenn nach Trocknen des Gewebes eine weitere Lösungsschicht aufgebracht wird, eine symmetrische Membran erhalten werden, deren Gesamtstärke so gewählt werden kann, daß sie die Gewebedicke nur leicht überschreitet. Diese Membran hat dann nicht die Tendenz, sich aufzurollen.

Eine weitere Methode zur Herstellung von mit Gewebe bzw. Filz verstärkten Membranen besteht darin, das Gewebe in die Lösung zu tauchen und es anschließend an einem Ende aufzuhängen, so daß die überschüssige Lösung abtropfen und das Trocknen gleichzeitig auf beiden Seiten des Gewebes erfolgen kann.

An Hand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Ausgegangen wird von einer wässrigen Polyacrylsäure mit der Molekularmasse 300.000. Nach teilweiser Neutralisierung der Lösung (25% der Polyacrylsäure) durch eine 2N-Sodalösung wird der Polyacrylsäurelösung eine wässrige Polyvinylpyrrolidonlösung mit einer Molekularmasse von 50.000 sowie N-Methylpyrrolidon zugesetzt, so daß die Gewichtszusammensetzung am Ende folgendermaßen aussieht :

100 Teile Polyacrylsäure

100 Teile Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewicht 50.000

60 Teile N-Methylpyrrolidon

13,5 Teile NaOH

858 Teile Wasser

Diese Lösung wird auf ein wassergetränktes und auf einem mit einer Polyäthylenterephthalat-Folie bedeckten ebenen Träger liegendes Glasgewebe (10 x 20 cm) aufgestrichen. Durch die Anfeuchtung des Gewebes mit Wasser wird seine Auflage auf der Folie erleichtert. Die Folie soll das Ablösen der Membran nach dem Verdampfen

des Wassers erleichtern. Dieses Verdampfen kann an der Außenluft oder in einem auf einer gleichmäßigen Temperatur von 30 bis 60°C gehaltenen Behälter erfolgen.

Das hier verwendete Glasgewebe wiegt 35 g pro m², seine Stärke beträgt 35 Mikron, die Anzahl seiner Kett- und Schußfäden beträgt 31 bzw. 26.

Die Gesamtstärke der Membran einschließlich des Gewebes beträgt 70 Mikron.

Nach Eintauchen der Membran etwa 48 Stunden lang in eine wässrige 9N-H₂SO₄-Lösung bei Umgebungstemperatur beträgt ihr elektrischer Widerstand gemessen in diesem Milieu bei 25°C etwa 100mΩ/cm² und ihre Sb₂O₃-Permeabilität 0,05 mg/h.cm².

Zur Untersuchung der zeitlichen Membranentwicklung wurde diese einem beschleunigten Alterungstest unterzogen, der darin bestand, die Membran in einer auf 70°C erhitzten und sauerstoff-gesättigten wässrigen 9N-H₂SO₄-Lösung aufzubewahren. Ihre während der 100-tägigen Testdauer periodisch gemessenen Kennwerte haben sich praktisch nicht geändert. Der elektrische Widerstand schwankte zwischen 70 und 100mΩ/cm² und ihre Sb₂O₃-Permeabilität hatte sich bei 0,02 mg/h.cm² stabilisiert.

Eine andere in sehr ähnlicher Weise hergestellte Membran, die denselben Alterungstest von 100 Tagen durchlief, zeigt einen elektrischen Widerstand zwischen 130 und 170mΩ/cm² bei einer Sb₂O₃-Permeabilität von 0,001 bis 0,002 mg/h.cm².

Beispiel 2

Es wurde eine Membran gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde als Porenbildner Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht von 500.000 anstelle von 50.000 verwendet.

Die gewichtsmäßige Zusammensetzung der zur Herstellung der Membran verwendeten Lösung war :

- 100 Teile Polyacrylsäure
- 100 Teile Polyvinylpyrrolidon (Molekularmasse 500.000)
- 60 Teile N-Methylpyrrolidon
- 13,9 Teile NaOH
- 1690 Teile Wasser

Der anfängliche elektrische Widerstand der 55 Mikron starken Membran gemessen in 25°C warmer 9N-H₂SO₄-Lösung betrug 50m Ω /cm² und die Sb₂O₃-Permeabilität betrug 0,145 mg/h.cm².

Nach 40-tägigem Alterungstest unter denselben Bedingungen wie bei den Membranen des Beispiels 1 betrug der elektrische Widerstand 80m Ω /cm² und die Sb₂O₃-Permeabilität weniger als 0,1 mg/h.cm².

Beispiel 3

Es wird gemäß Beispiel 1 eine Membran hergestellt, indem anstelle des N-Methylpyrrolidons Glyzerin verwendet wird.

Die gewichtsmäßige Zusammensetzung der zur Herstellung der Membran verwendeten Lösung war :

- 100 Teile Polyacrylsäure
- 100 Teile Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 50.000)
- 60 Teile Glyzerin
- 13,9 Teile NaOH
- 858 Teile Wasser

Die Membran mit einer Gesamtstärke von 60 Mikron wies zu Beginn einen elektrischen Widerstand gemessen in 85°C heißer 9N-H₂SO₄-Lösung von 85m Ω /cm² und eine Sb₂O₃-Permeabilität von 0,03 mg/h.cm² auf.

Beispiel 4

Verwendet wird eine wässrige Polyacrylsäurelösung, der eine wässrige Polyvinylalkohollösung zugesetzt wird, so daß die gewichtsmäßige Zusammensetzung der Lösung folgendermaßen aussieht :

100 Teile Polyacrylsäure

60 Teile Polyvinylalkohol

874 Teile Wasser

Diese Lösung wird mit Hilfe eines geeigneten Organs auf einer mit einer Polyäthylentherephtalat-Folie bedeckten ebenen Fläche aufgetragen. Es wird dann eine mit demselben Gewebe wie im Beispiel 1 verstärkte sowie eine weitere Membran ohne Verstärkung hergestellt.

Die Membran einer Dicke von 65 Mikron ohne Gewebeverstärkung wies anfänglich einen elektrischen Widerstand, gemessen in 25°C warmer wässriger 9N-H₂SO₄-Lösung von 90mΩ/cm² und eine Sb₂O₃-Permeabilität von 0,10 mg/h.cm² auf.

Diese Kennwerte ergeben nach einem 30-tägigen Alterungstest unter denselben Bedingungen wie er für die Membranen des Beispiels 1 durchgeführt wurde, 120mΩ/cm² bzw. 0,015 mg/h.cm².

Die Membran einer Dicke von 70 Mikron mit Gewebeverstärkung wies anfänglich einen elektrischen Widerstand von 190mΩ/cm² und eine Sb₂O₃-Permeabilität von 0,05 mg/h.cm² auf.

Nach einem 49-tägigen Alterungstest unter denselben Bedingungen wie im Beispiel 1 ergeben sich für diese Kennwerte 170mΩ/cm² bzw. 0,033 mg/h.cm².

Beispiel 5

Ausgehend von einem Kopolymer von Acrylsäure und Methacrylsäure einer Molekularmasse von 500.000 bis zu 1 Million wird eine wässrige Lösung hergestellt, die mit Soda neutralisiert

wird und der eine wässrige Polyvinylpyrrolidonlösung (Molekulargewicht 500.000) sowie Glycerin zugesetzt werden, so daß die endgültige Gewichts zusammensetzung folgendermaßen aussieht :

100 Teile Acryl-Methacrylsäure-Kopolymer
100 Teile Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 500.000)
100 Teile Glycerin
55,7 Teile NaOH
2814 Teile Wasser

Diese Lösung wird mit Hilfe eines geeigneten Organs auf eine Polyäthylenterephthalat-Folie gestrichen. Nach Verdampfen des Wassers wird auf die trockene Membran ein zuvor mit einer Mischung aus Wasser und Azeton angefeuchteter Polypropylenfilz einer Stärke von 200 Mikron gelegt. Nach neuerlicher Verdampfung erhält man eine gut am Filz haftende Membran. Die Gesamtdicke beträgt dann 260 Mikron, der unter denselben Bedingungen wie bei den vorhergehenden Membranen gemessene elektrische Widerstand beträgt $210 \Omega / \text{cm}^2$ und ihre Sb_2O_3 -Permeabilität $0,011 \text{ mg/h.cm}^2$.

Nach einem 41-tägigen Alterungstest unter ähnlichen Bedingungen wie im Beispiel 1 ergeben sich ein elektrischer Widerstand von $240 \Omega / \text{cm}^2$ und eine Sb_2O_3 -Permeabilität von $0,018 \text{ mg/h.cm}^2$.

Beispiel 6

Ausgehend von dem im Beispiel 5 genannten Kopolymer wird eine wässrige Lösung hergestellt. Nach teilweiser Neutralisierung mit Hilfe von Triäthylamin wird dieser wässrigen Lösung eine wässrige Polyvinylpyrrolidon-Lösung (Molekulargewicht 500.000) sowie N-Methylpyrrolidon und Äthanol zugesetzt, so daß die gewichtsmäßige Zusammensetzung am Ende folgendermaßen aussieht :

./.

100 Teile Acryl-Methacrylsäure-Kopolymer
153 Teile Polyvinylpyrrolidon (Molekulargewicht 500.000)
80 Teile N-Methylpyrrolidon
70 Teile Triäthylamin
380 Teile Äthanol
2240 Teile Wasser.

Diese Lösung wird auf eine Polyäthylenterephthalat-Folie aufgetragen. Nach Verdampfen bei 50°C erhält man einen Film von 50 Mikron Dicke. Durch Eintauchen dieses Films in einer wässrigen 9N-H₂SO₄-Lösung erhält man eine mikroporöse Membran, deren elektrischer Widerstand 70 Ω /cm² und deren Sb₂O₃-Permeabilität 0,09 mg/h.cm² beträgt.

Die Erfindung wird vorteilhafterweise bei Bleiakkumulatoren eingesetzt.

x

x

x